

0 / 521759

19 JAN 2005

PCT/JP 03/09811

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.08.03

REC'D 19 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 2月 3日
Date of Application:

出願番号 特願2003-025883
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-025883]

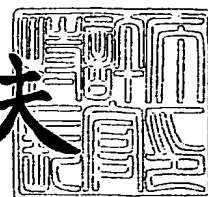
出願人 三井化学株式会社
Applicant(s):

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3072822

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001885

【提出日】 平成15年 2月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580番地 32 三井化学株式会社
社内

【氏名】 寺内知哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580番地 32 三井化学株式会社
社内

【氏名】 石川恵一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580番地 32 三井化学株式会社
社内

【氏名】 ウッディー・ミュー

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2番 5号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

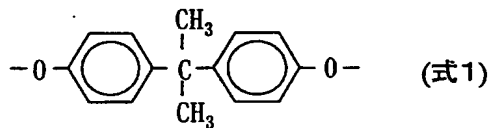
【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用バインダー樹脂およびトナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が1000～4000であり、ガラス転移点が0～50℃であり、OH価が30～90KOHmg/gであり、且つポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量100モル%に対して、2～12モル%の3価以上の多価アルコール由来の構造を有するポリエステル樹脂 (A) 10～60質量%、および、数平均分子量が1000～4000であり、ガラス転移点が40～80℃であり、OH価が7KOHmg/g以下であり、且つポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量100モル%に対して、少なくとも10モル%以上のイソフタル酸由来の構造を有するポリエステル樹脂 (B) 40～90質量%と、多価イソシアネートとから得られ、下記(式1)の構造単位が0モル%であるウレタン変性ポリエステル樹脂を含むことを特徴とするトナー用バインダー樹脂。

【式1】



【請求項2】 上記のポリエステル樹脂 (A) が、ポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量100モル%に対して、少なくとも60モル%以上のテレフタル酸由来の構造と、少なくとも40モル%以上のエチレングリコール由来の構造と、少なくとも20モル%以上のネオペンチルグリコール由来の構造とを有し、且つ、上記のポリエステル樹脂 (B) が、ポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量100モル%に対して、少なくとも60モル%以上のテレフタル酸由来の構造と、少なくとも40モル%以上のエチレングリコール由来の構造と、少なくとも20モル%以上のネオペンチルグリコール由来の構造とを有することを特徴とする請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項3】 上記ポリエステル樹脂 (A) およびポリエステル樹脂 (B) が、ポ

リエチレンテレフタレートと多価カルボン酸とビスフェノールA構造を含まない多価アルコールとをチタン触媒、ゲルマニウム触媒、アルミニウム触媒から選ばれる触媒の存在下に反応させて得られることを特徴とする請求項1乃至2いずれかに記載のトナー用バインダー樹脂

【請求項4】 トナー用バインダー樹脂の熔融温度が、 110°C ～ 180°C であることを特徴とする、請求項1乃至3いずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項5】 錫の含有率が1ppm以下であり、チタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素の含有率が10ppm～1500ppmである事を特徴とする請求項1乃至4いずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項6】 請求項1乃至5いずれかに記載のトナー用バインダー樹脂を含むトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真用トナー用バインダー樹脂およびトナーに関する。更に詳しくは環境および生物に対して有害である可能性を有するとされる物質を含まず、リサイクルPET原料にも対応できる環境対応型の電子写真用トナー用バインダー樹脂およびトナーであり、且つ、耐ホットオフセット性、定着性、粉碎性に優れた電子写真用トナー用バインダー樹脂および電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真法を利用した複写機やプリンターへの要求性能が高度化している。一般に、複写機やプリンターに於ける電子写真法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで潜像を、トナーを用いて現像し、紙などの被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法（熱ロール定着方式）が行われている。この熱ロール定着方式においては、消費電力等の経済性の向上、複写速度の上昇等のため、より低温で定着可能な定着性の良好なトナーが要求されている。一方で、熱ロール定着方式においては、熱ロール表面とトナーが溶

融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被着シートにこれが再転移して汚す、所謂オフセット現象という問題が生じる。このオフセット現象を発生させないことも、重要なトナー性能への要求の一つである。さらには、複写機、プリンターの高速化に伴い、帯電部位の高性能化の要求も高まってきている。すなわちトナーに対し、より高度な耐久性が必要とされてきており、長期耐刷安定性が必要になりつつある。

【0003】

例えば、代表的なトナー用バインダー樹脂として用いられているスチレン-アクリル系樹脂において、定着性を良好なものとする為に、結着（バインダー）樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする等の試みが一般的になされている。しかしながら、低分子量化することにより樹脂粘度は低下するが、同時に樹脂の強度および凝集力も低下し、トナーの耐久性の劣化および定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じる。また、高分子量の樹脂と低分子量の樹脂を混合使用して分子量分布を広くしたものを該結着樹脂として用いる方法や、あるいは、さらに結着樹脂の高分子量部分を架橋させたりすることなどが行われていた。しかしながらこの方法においては、樹脂の粘度が上昇してしまい、逆に、定着性を満足させることが困難となる。

【0004】

このような相反する性能を要求される結着樹脂として、スチレン-アクリル系樹脂に代えて、高密度なポリエステル樹脂を用いたトナーが種々提案されている（例えば、特開昭61-284771号公報（特許文献1）、特開昭62-291668号公報（特許文献2）、特公平7-101318号公報（特許文献3）、特公平8-3663号公報（特許文献4）、米国特許第4,833,057号（特許文献5）等）。

【0005】

それらはポリエステル樹脂の原料としてビスフェノールA誘導体を用い、あるいはポリエステルを製造する際の触媒として、錫系触媒を使用している。

【0006】

一方、近年、種々の用途でビスフェノールA、錫などが環境に影響する可能性

があることを危惧する声があり、市場からはそれらを含む製品を求める声がある。このため、上記の要求を満たすトナーの検討が必要とされている。

【0007】

また環境問題の他の一面として、近年、人口の増加に伴いエネルギーの使用が拡大し資源の枯渇化に伴って、省資源・省エネルギー・資源のリサイクル等が叫ばれてきている。なかでもPETボトルは、各自治体等で回収され、各種衣料や容器材料として利用され始めているが、更に新たな用途開発が望まれている。

【特許文献1】特開昭61-284771号公報

【特許文献2】特開昭62-291668号公報

【特許文献3】特公平7-101318号公報

【特許文献4】特公平8-3663号公報

【特許文献5】米国特許第4,833,057号

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、環境への負荷が少ない構造、構成を有し、且つ高性能のトナー用バインダー樹脂およびトナーを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

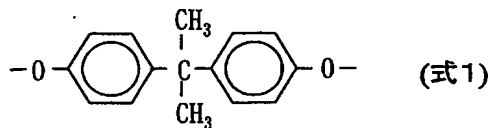
本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、以下に記述する発明に至った。

【0010】

即ち本発明の、第1の発明は、数平均分子量が1000~4000であり、ガラス転移点が0~50℃であり、OH価が30~90KOHmg/gであり、且つポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量100モル%に対して、2~12モル%の3価以上の多価アルコール由来の構造を有するポリエステル樹脂(A) 10~60質量%、および、数平均分子量が1000~4000であり、ガラス転移点が40~80℃であり、OH価が7KOHmg/g以下であり、且つポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量100モル%に対して、少なくとも10モル%以上のイソフタル酸由来の構造を有するポリエステル樹脂(B) 40~90質量%と、多価イソシアネートとから得られ、下記(

式1) の構造単位が0モル%であるウレタン変性ポリエステル樹脂を含むことを特徴とするトナー用バインダー樹脂である。

【式1】



第2の発明は、上記のポリエステル樹脂(A)が、ポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量100モル%に対して、少なくとも60モル%以上のテレフタル酸由来の構造を有し、少なくとも40モル%以上のエチレングリコール由来の構造を有し、少なくとも20モル%以上のネオペンチルグリコール由来の構造を有し、且つ、上記のポリエステル樹脂(B)が、ポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量100モル%に対して、少なくとも60モル%以上のテレフタル酸由来の構造を有し、少なくとも10モル%以上のイソフタル酸由来の構造を有し、少なくとも40モル%以上のエチレングリコール由来の構造を有し、少なくとも20モル%以上のネオペンチルグリコール由来の構造を有するトナー用バインダー樹脂である。

第3の発明は、上記のポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)が、ポリエチレンテレフタレートと多価カルボン酸とビスフェノールA構造を含まない多価アルコールとをチタン触媒、ゲルマニウム触媒、アルミニウム触媒から選ばれる触媒の存在下に反応させて得られるトナー用バインダー樹脂である。

第4の発明は、上記のトナー用バインダー樹脂の熔融温度が、110℃～180℃であるトナー用バインダー樹脂である。

第5の発明は、上記のトナー用バインダー樹脂において、錫の含有率が1ppm以下であり、チタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素の含有率が10ppm～1500ppmであるトナー用バインダー樹脂である。

第6の発明は、上記トナー用バインダー樹脂を含むトナーである

これらの発明によれば、ビスフェノールA構造や錫を含有しない高性能のトナー用バインダー樹脂およびトナーを得ることが出来、しかも回収PETなどを原

料とすることもできるので資源の有効活用にも貢献することが出来るため、本発明の工業的意義は大きい。

【0011】

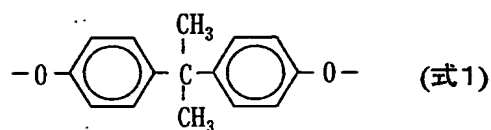
【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、重縮合のことを重合と言うことがある。

【0012】

本発明に用いられるドナー用バインダー樹脂を構成するポリエステル樹脂 (A) およびポリエステル樹脂 (B) は、いずれのポリエステル樹脂においても、下記 (式1) の構造単位が0モル%である。

【式1】



【0013】

本発明のポリエステル樹脂は、通常多価カルボン酸やその酸無水物と多価アルコールとの重縮合反応によって得られる。

【0014】

上記のカルボン酸は、炭素数1～20の炭化水素において水素の1～5個、好ましくは1～3個がカルボキシル基に置換された構造の化合物が好ましい。この炭化水素は脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素である事が好ましい。具体的には、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸類、これらジカルボン酸の無水物である無水フタル酸等が挙げられる。また、これらのジカルボン酸の低級アルキルエステルなどを挙げることができる。これらのエステルは、後述する多価アルコールとのエステル交換反応によってポリエステル

を得ることが出来る。

【0015】

これらの中でも芳香族ジカルボン酸が好ましく、より好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸である。特に、後述するポリエステル樹脂(B)を得る場合には、イソフタル酸が必須である。勿論、イソフタル酸由来の構造を有する他の多価カルボン酸を用いても良い。

上記の多価カルボン酸は2種以上を組み合わせ用いることも出来る。

【0016】

また、分子量を調整する目的で1価のカルボン酸および多価カルボン酸を用いることもできる。1価のカルボン酸で好ましいものとしては、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪族カルボン酸が挙げられ、分岐していても、不飽和基を有していてもよい。また、これら脂肪族1価カルボン酸は、ガラス転移点を下げる性質があるため、ガラス転移点調節のために用いることもできる。一方、安息香酸やナフタレンカルボン酸などの芳香族カルボン酸を用いてもよい。これらの1価のカルボン酸は、全カルボン酸由来の構成単位に対して0モル%~30モル%、好ましくは0モル%~15モル%の量で用いられる。

上記の1価のカルボン酸は2種以上を併用することが出来る。

【0017】

本発明におけるポリエステル樹脂には、上記の様な従来ポリエステル樹脂を製造する際に用いられているカルボン酸を用いることができるが、ビスフェノールA骨格を有するものは、使用しないことが好ましい。

【0018】

上記のアルコールはビスフェノールA由来の構造単位が0モル%である。上記のアルコールとして具体的には、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチ

ル-1, 3-ヘキサンジオール、トリメチロールエタンシクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、フタリルアルコール等の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも分岐および/または環状構造を有するネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましく、特にネオペンチルグリコールが好ましい。

上記の多価アルコールは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0019】

上記の多価アルコールは、ビスフェノールA骨格を有する化合物、具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールA-2プロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-3プロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-ポリプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-2エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-3エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-ポリエチレンオキサイド付加物とは異なる構造を有している。

【0020】

また、分子量を調整する目的で1価のアルコールおよび3価以上の多価アルコールを用いることもできる。特に、後述するポリエステル樹脂(A)を得る場合には、3価以上の多価アルコールが必須である。

【0021】

1価のアルコールで好ましいものとしては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族モノアルコールなどが挙げられ、分岐や不飽和基を有していてもよい。これらの1価のアルコールは、全アルコール由来の構成単位に対して0モル%~30モル%、好ましくは0モル%~15モル%の量で用いられる。

【0022】

3価以上の多価アルコールは、後述する分子量分布を広げる効果があるため好ましく用いられ、具体的には、トリメチロールプロパン、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールエタン、ペントール、ソルビット、ソル

ビタン等が挙げられ、特にトリメチロールプロパン、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールエタンが好ましい。

上記の1価のアルコールや3価以上の多価アルコールは2種以上を併用することが出来る。

【0023】

本発明におけるポリエステル樹脂は、通常上記の多価カルボン酸と多価アルコールを重縮合する事によって得られるが、更にポリエチレンテレフタレート (PET) を重縮合反応に用いることが好ましい。このPETは、廃物より回収されたりサイクルPETであっても良い。リサイクル品PETは、フレーク状に加工したものであり、重量平均分子量で30000~90000程度のものであるが、PETの分子量分布、組成、製造方法、使用する際の形態等に制限されることはない。また、リサイクル品に制限されることはない。

【0024】

上記PETの含有量は、ポリエステル樹脂中の全アルコール成分のモル数を100モル%とした時に、PET由来のアルコール成分であるエチレングリコールのモル数として、40モル%以上であることが、後述する重縮合反応性を考慮し、好ましい。

【0025】

また、アルコール成分として、少なくとも、PET由来のエチレングリコールと、分岐構造および／または環状構造を有するアルコール、好ましくはネオペンチルグリコールとを含有することが好ましい。

【0026】

本発明におけるポリエステル樹脂を得る際の、重縮合反応は、窒素ガス等の不活性ガス中での、例えば無溶剤下高温重縮合、溶液重縮合等の公知の方法により行うことができる。反応に際しての酸モノマーとアルコールモノマーの使用割合は、前者のカルボキシル基に対する後者の水酸基の割合で0.7~1.4であることが一般的である。

【0027】

また、PETを原料として用いる際には、予め、PETとアルコールモノマー

を添加し、PETの解重合反応を行った後に、残りのアルコールおよび酸モノマーを添加し、重縮合反応を行っても良いし、また、PETとアルコールモノマーと酸モノマーを一括で仕込み、解重合反応と重縮合反応を同時に行っても良い。

【0028】

上記ポリエステル樹脂を得る際の重縮合反応および／または解重合反応において、用いられる触媒はチタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素を含有する触媒であり、ジブチル錫オキサイド等の錫系触媒や三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒等とは異なるものである。チタンを含有する触媒として、チタンアルコキシド、チタンアシレート、チタンキレート等を使用することがさらに好ましく、特に好ましくは、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネートを使用することが好ましい。ゲルマニウム含有する触媒としては二酸化ゲルマニウム等が挙げられる。また、その際の添加量としては0.01質量%～1.00質量%であることが好ましい。上記の触媒は、複数を同時に使用しても良く、また触媒の添加時期は、重合開始時に添加しても良く、また、重合途中で添加しても良い。

【0029】

上記チタンを含有する触媒に相当するものの具体的商品名として、チタンアルコキシドとしては、オルガチックスTA-25（テトラノルマルブチルチタネート）、TA-30（テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート）、TA-70（テトラメチルチタネート）等、チタンアシレートとしては、オルガチックスTPHS（ポリヒドロキシチタンステアレート）等、チタンキレートとしては、オルガチックスTC-401（チタンテトラアセチルアセトナート）、TC-200（チタンオクチレンジグリコレート）、TC-750（チタンエチルアセトアセテート）、TC-310（チタンラクテート）、TC-400（チタントリエタノールアミネート）等（いずれも松本製薬工業株式会社製）、を例示することができるが、これに限定されるものではない。

【0030】

チタンを含有する触媒は、水が系内に存在する場合、触媒活性が失活されてし

まう為、一般にはエステル交換反応の触媒として知られている。重縮合反応時に生成される水との反応、およびそれによる触媒活性の失活を押さえる為に、上記のように、原料として、PETを利用することが好ましい。

【0031】

本発明におけるポリエステル樹脂は、200℃～270℃で解重合及び／又は重縮合して製造することが好ましく、更には220℃～260℃であることが好ましい。反応温度が200℃以下の場合、解重合する際のPETの溶解性が悪化し反応時間が延びたり、テレフタル酸等酸成分の多価アルコールに対する溶解性も悪化することがある。反応温度が270℃以上の場合、原料の分解が起こることがある。

【0032】

上記のようにして得られるポリエステル樹脂を用いる本発明のトナー用バインダー樹脂は、チタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素の含有量が10～1500ppm好ましくは30～1000ppmである。また、錫の含有量は0～1ppm、好ましくは0ppmである。

【0033】

上記の重縮合反応に既述のリサイクルPETを用いると、同PET製造時に用いられたアンチモン触媒の残査を含む可能性があるが、この場合、アンチモンの含有量は100ppm以下、更には50ppm以下にする事が好ましい。

【0034】

上記の樹脂中の金属分析は、原子吸光分析法やプラズマ発光分析法等、公知の金属分析方法を用いることにより確認し得る。

【0035】

以下、本発明のポリエステル樹脂(A)について詳述する。本発明のポリエステル樹脂(A)は全アルコール成分のモル数を100モル%とした時に、トリメチロールプロパン等、既述の3価以上の多価アルコール由来の構造を2～12モル%の割合で有している。3価以上の多価アルコールの使用量が2モル%未満では、後述するウレタン化反応において、高分子化しにくく、耐オフセット性が不充分となることがあり、逆に12モル%を超えるとゲル分が多くなり、定着性が

悪化することがある。

【0036】

また、ポリエステル樹脂 (A) は全アルコール成分のモル数を 100 モル%とした時に、テレフタル酸由来の構造を 60 モル%以上と、エチレングリコール由来の構造を 40 モル%以上と、且つネオペンチルグリコール由来の構造を 20 モル%以上有することが好ましい。

【0037】

また、ポリエステル樹脂 (A) の分子量は、数平均分子量で 1000~4000 である。数平均分子量が 1000 未満の場合には、Tg が下がりすぎてプロッキングを起こしやすく、また 4000 を超えると定着性が悪化することがある。

【0038】

また、ポリエステル樹脂 (A) の OH 価は 30~90 KOHmg/g である。本発明において、ポリエステル樹脂 (A) は主として後述する多価イソシアネートと反応して高分子量化すると考えられる。OH 価が 30 KOHmg/g 未満の場合には、多価イソシアネートとの反応量が少なくなり、すなわちウレタン分が少なくなり、トナーの耐現像耐久性が悪化することがある。90 KOHmg/g より大きくなると、ポリエステル樹脂 (A) の分子量が低くなる傾向があるので高分子量化し難く、耐オフセット性が悪化することがある。

【0039】

また、ポリエステル樹脂 (A) のガラス転移点は 0~50℃ である。ガラス転移点が 0℃ 未満では、耐プロッキング性が悪化することがあり、また、50℃ を超えると定着性が悪化することがある。

【0040】

次いで、本発明のポリエステル樹脂 (B) について詳述する。本発明のポリエステル樹脂 (B) は全アルコール成分のモル数を 100 モル%とした時に、イソフタル酸由来の構造を 10 モル%以上有している。また、テレフタル酸由来の構造を 60 モル%以上と、エチレングリコール由来の構造を 40 モル%以上と、ネオペンチルグリコール由来の構造を 20 モル%以上とを有することが好ましい。該構造を有することにより、ポリエステル樹脂 (B) の結晶化を回避することが

でき、これにより、後述する定着性の良好なトナー用バインダー樹脂を得ることができる。また、該構造を有することにより、トナー化時に良好な粉碎性を示すことができる。

【0041】

また、ポリエステル樹脂 (B) の分子量は、数平均分子量で 1000～4000 である。数平均分子量が 1000 未満の場合には、T_g が下がりすぎてブロッキングを起こしやすくなることがあり、また 4000 を超えると定着性が悪化することがある。

【0042】

また、ポリエステル樹脂 (B) の OH 価は 7 KOHmg/g 以下であることが必要である。本発明においてポリエステル樹脂 (B) は、主として後述する多価イソシアネートと反応することは少なく、ウレタン変性ポリエステル樹脂となった後も、分子量に大きな変化がないと考えられる。OH 価が 7 KOHmg/g を超えると後述する多価イソシアネートと反応する部分が多くなり、分子量が増大し、定着性が悪化することがある。

【0043】

また、ポリエステル樹脂 (B) のガラス転移点は 40～80℃ である。ガラス転移点が 40℃ 未満では、耐ブロッキング性が悪化することがあり、また、80℃ を超えると定着性が悪化することがある。

【0044】

なお、OH 価は、樹脂 1 g 中の OH 基をエステル化するのに必要な酸無水物を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数を指す。OH 価の測定方法は、公知の酸無水物による逆滴定により行われるが、特に酸無水物に無水フタル酸、触媒にイミダゾールを使用する方法が望ましく、これら酸無水物、触媒を溶かす溶剤にはピリジンを用いて反応試薬とする。反応試薬と樹脂を反応させた後にこれらを希釈する溶剤には、ピリジン又はテトラヒドロフラン等、樹脂の溶解性に優れた溶剤を使用する。

【0045】

また、本発明のポリエステル樹脂 (A) とポリエステル樹脂 (B) の含有比率は

質量比で、(A) : (B)が10:90~60:40であり、特に10:90~40:60が好ましい。ポリエステル樹脂 (A) の含有率が10質量%未満では、耐オフセット性が悪化することがあり、ポリエステル樹脂 (A) の含有率が60質量%を超えると定着性が悪化することがある。

【0046】

また、本発明の多価イソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等のジイソシアネートなどが挙げられる。また、その他三価以上の多価イソシアネートを用いることも可能である。多価イソシアネートの使用量は、ポリエステル樹脂 (A) のOH基とポリエステル樹脂 (B) のOH基との合計のOH基1当量当り、NCO基として0.6~1.6モル当量であり、特に0.8~1.4モル当量となる量が好ましい。

【0047】

多価イソシアネートの使用量が、NCO基として0.6モル当量未満の場合には、耐オフセット性が悪化することがあり、1.6モル当量を超える場合には、反応すべきOH基が不足して未反応のNCO基が残り、逆に高分子化しづらくなることがある。

【0048】

上記の多価イソシアネートとポリエステル中のOH基とのウレタン伸長反応は、溶剤法やバルク法等で製造でき、例えば以下のような方法で製造することができる。すなわち、ポリエステル樹脂 (A) とポリエステル樹脂 (B) との混合物を二軸押出混練機に一定速度でフィードし、同時に多価イソシアネートも一定速度で注入し、分散混合しながら100~200℃で反応させる。

【0049】

勿論、ポリエステル樹脂 (A) と多価イソシアネートとを接触、混練した後にポリエステル樹脂 (B) と混練しても良いし、ポリエステル樹脂 (B) と多価イソシアネートとを接触、混練した後にポリエステル樹脂 (A) と混練しながら反応しても良い。また各成分を別々に2軸押出混練機にフィードすることも可能であ

る。本発明のトナー用バインダー樹脂は、好ましくは溶剤不溶部と溶剤可溶部を有する。ここでいう溶剤不溶部とは、溶剤としてテトラヒドロフランを用い、樹脂を溶解させた際に、不溶となった部分のことを意味する。本発明のトナー用バインダー樹脂は、溶剤不溶部が1～40質量%、好ましくは1～25質量%である。

【0050】

上記の溶剤不溶部は主としてポリエステル樹脂 (A) を多価イソシアネートで反応させたものからなり相当量の窒素を含んでいる。一方上記溶剤可溶部は、主としてポリエステル樹脂 (B) からなり、窒素含有量は低い事が多い。

【0051】

上記のようにして得られる本発明のトナー用バインダー樹脂の熔融温度は、110℃以上180℃以下であることが好ましい。該範囲内の熔融温度を有することにより、定着性とオフセット性の双方の性能を満足することができる。

【0052】

本発明のトナー用バインダー樹脂は、これまで良好な性能を発現するとされたビスフェノールA由来の構造単位が0mol%であるが、驚くべきことに特定量のイソフタル酸由来の構造、特定のガラス転移温度、特定量の分岐構造、比較的低い分子量を有するポリエステル樹脂と多価イソシアネートを用いることによって、良好なトナー性能を示すトナー用バインダー樹脂を得ることが出来る。本発明のトナー用バインダー樹脂には、ローラーへのオフセットを防ぐ性能をより高める目的等で、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックスを含有しても良く、その添加量は、トナー用バインダー樹脂中0～10質量%の範囲であることが好ましい。

【0053】

上記ポリオレフィンワックスに相当するものの具体的商品名としては、三井化学社製ハイワックス800P、400P、200P、100P、720P、420P、320P、405MP、320MP、4051E、2203A、1140H、NL800、NP055、NP105、NP505、NP805等を例示することができるが、これに限定されるものではない。

【0054】

さらに、本発明のトナー用バインダー樹脂には、セラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、密蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックスを含有しても良く、その添加量は、トナー用バインダー樹脂中0～10質量%の範囲であることが好ましい。

【0055】

また、本発明のトナー用バインダー樹脂中には、本発明の効果を損なわない範囲で上記ポリエステル樹脂の他に、スチレン系共重合体、ポリオール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂を添加してもよい。その添加量はトナー用バインダー樹脂中0～50質量%であることが好ましい。

【0056】

以下、本発明のトナーに付いて詳述する。

【0057】

本発明のトナーは、少なくとも先の本発明のトナー用バインダー樹脂、帯電調整剤 (CCA)、着色剤、表面処理剤を含むものである。

本発明のトナー用バインダー樹脂の量は、トナー中50～95質量%であることが好ましい。

【0058】

以下、トナー用バインダー樹脂以外のものについて詳述する。

まず、着色剤について記すと、従来知られている染料及び顔料を使用することができ、具体的には例えばカーボンブラック、マグネタイト、フタロシアニンプール、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー、ニグロシン染料 (C. I. No. 50415)、アニリンブルー (C. I. No. 50405)、カルコオイルブルー (C. I. No. azoec Blue 3)、クロムイエロー (C. I. No. 14090)、ウルトラマリンプール (C. I. No. 77103)、デュボンオイルレッド (C. I. No. 26105)、オリエントオイルレッド#330 (C. I. No. 60505)、キノリンイエロー (C. I. No. 47005)、メチレンブルークロライド (C

． I. No. 52015), フタロシアニンブルー (C. I. No. 74160), マラカイトグリーンオキサレート (C. I. No. 42000) 等を使用することができる。その添加量としては、トナー用バインダー樹脂 100 質量部に対して 3～15 質量部であることが好ましい。

また、帯電調整剤としては、ニグロシン、4 級アンモニウム塩や含金属アゾ染料をはじめとする公知の帯電調整剤を適宜選択して使用することができ、その使用量はトナー用バインダー樹脂 100 質量部に対して、通常用いられる 0.1～10 質量部である。

【0059】

次に表面処理剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、ポリテトラフロロエチレン、ポリビニリデンクロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン超微粒子、シリコーンといった微粉末を挙げることができ、その添加量は、トナー用バインダー樹脂 100 質量部に対して 0.1～20 質量部で使用するが好適である。

【0060】

本発明のトナーは、ポリオレフィンワックスを含んでも良く、その量はトナー用バインダー樹脂 100 質量部に対して 0～10 質量部である。

【0061】

これらの材料を含む本発明のトナーの製造方法としては、本発明のトナー用バインダー樹脂、着色剤、必要であればその他の添加剤を粉体混合機により十分に混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルuderといった混練機を用いて溶融、混練して各構成成分を十分に混合する方法を好ましい方法として例示することが出来る。これを冷却後、粉碎、分級を行なって、通常 8～20 μm の範囲の粒子を集め、粉体混合法により表面処理剤を混合してトナーを得る。

【0062】

本発明により得られるトナーは種々の現像プロセス、例えばカスケード現像法、磁気ブラシ法、パウダー・クラウド法、タッチダウン現像法、キャリアとして粉碎法によって製造された磁性トナーを用いる所謂マイクロトーニング法、磁性トナー同士の摩擦帯電によって必要なトナー電荷を得る所謂バイポーラー・マグ

ネチックトナー法などに用いることができるが、これに限定されるものではない。

。

【0063】

また、本発明により得られるトナーは、種々の定着方法に用いることができる。具体的には、オイルレスヒートロール法、オイル塗布ヒートロール法、フラッシュ法、オープン法、圧力定着法などに用いることができる。

【0064】

更に、本発明のトナーは、ファークラシ法、ブレード法等の種々のクリーニング方法に用いることができる。

【0065】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0066】

なお、本発明における溶融温度は以下のようにして求めた。島津フローテスター CFT500D（島津製作所製）を用い、以下の条件で測定を行う。

| | | |
|--------|---|-----------------------|
| ダイスの細孔 | ； | 直径 1 mm、長さ 1 mm |
| 試料量 | ； | 1 cm ³ |
| 昇温速度 | ； | 6 °C/分 |
| 荷重 | ； | 20 Kg/cm ² |

次いで、温度 - ピストンストローク（試料流出量）曲線から、流出開始温度と流出終了温度における、ピストンストローク値の差の 1/2 を求め、そのピストンストローク値における温度を求める。この温度を溶融温度とした。

【0067】

また、本発明におけるガラス転移点（T_g）は、示差走査型熱量測定法（DSC）に従い、DSC-20（セイコー電子工業社製）によって測定した。試料約 10 mg を、予め 200 °C 程度まで昇温し、5 分間保持した後、即座に常温（25 °C）まで降温する操作を行い、樹脂の熱履歴を統一させた後、-20 °C から 100 °C まで 10 °C/分で昇温し、得られたカーブのベースラインと吸熱ピークの

傾線の交点より T_g を求めた。

【0068】

また、本発明における酸価は、樹脂 1 g を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数をいう。酸価の測定は、中和滴定法により求めた。試料 5 g をキシレン/ジメチルホルムアミド = 1/1 (質量比) の混合溶剤 50 cc に溶解させ、指示薬としてフェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加えた後、1/10 規定 KOH 水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から酸価 (KOH mg/g) を算出した。

また、本発明における OH 価の測定は、下記の酸無水物による逆滴定により行った。樹脂 2 g に、別途調製したフタル化試薬 (ピリジン 500 cc/フタル酸 70 g/イミダゾール 10 g の割合で調製) 5 cc を加え、溶解させた後、100℃で1時間静置させる。その後、該樹脂溶液に水 1 cc、テトラヒドロフラン 70 cc、フェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加え、0.4 規定 NaOH 水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から OH 価 (KOH mg/g) を算出した。また、本発明における樹脂中の金属定量分析は、高周波プラズマ発光分析装置 SPS1200A (セイコー電子工業社製) によって測定した。

次に、以下に本発明で行ったトナーの評価方法を記載する。

① 定着性

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ロールの定着速度は 300 mm/sec とし、熱ローラーの温度を 5℃ ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム (トンボ鉛筆社製) により、0.5 Kg の荷重をかけ、10 回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が 70% 以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。即ち、オフセ

ット防止液は使用しない。また、環境条件は、常温常圧（温度 22℃，相対湿度 55%）とした。

【0069】

- ; 最低定着温度 \leq 160℃
- △ ; 180℃ \geq 最低定着温度 $>$ 160℃
- × ; 最低定着温度 $>$ 180℃

② 耐オフセット性

耐オフセット性の評価は、上記最低定着温度の測定に準ずるが、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行い、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、環境条件は、常温常圧（温度 22℃，相対湿度 55%）とした。

- ; オフセット発生温度 \geq 240℃
- △ ; 240℃ $>$ オフセット発生温度 \geq 220℃
- × ; 220℃ $>$ オフセット発生温度

③ 現像耐久性

市販の複写機（東芝製、プレシオ 5560）により連続して 100,000 枚にわたる実写テストを行った後、画像濃度、画質が劣化し始める枚数により評価した。

- : 7 万枚以上でも劣化しない
- △ : 5～7 万枚で劣化
- × : 5 万枚以上で劣化

トナー粉碎性

日本ニューマチック社製ジェット粉碎機（I 式ミル）にて微粉碎して得られる微粉の粒度分布をコールターカウンターにて測定し、50% 粒径により以下のように判定した。

- : 50% 粒径が 6.5 μ 以上、8.5 μ 未満
- △ : 50% 粒径が 8.5 μ 以上、10 μ 未満

× : 50%粒径が 10μ 以上

⑤ 耐ブロッキング性

温度 50°C で3日間放置した後のトナー粉体の凝集程度を目視にて判断した。

- : ブロッキングしていない
- △ : 一部ブロッキングしている
- × : ブロッキングがひどい

ウレタン変性ポリエステル樹脂製造例

ポリエステル樹脂 (A) および (B) の製造は以下の方法で行った。樹脂A-1について具体的に例示する。樹脂A-2～A-7およびB-1～B-7は、モノマー組成を、表1、表2に示される配合比に変更した以外は樹脂A-1と同様の操作により得た。なお、得られた樹脂の酸価、OH価、 T_g および M_n を表1、表2に併せて示す。

【0070】

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、全アルコール成分のモル数100モル%に対して、フレーク状のリサイクルPET（重量平均分子量：75000）をPET中のエチレングリコールユニット単位で60mol%、ネオペンチルグリコール25mol%、トリエチレングリコール8mol%、トリメチロールプロパン7mol%、テレフタル酸28mol%およびテトラ（2-エチルヘキシル）チタネート（松本製薬工業株式会社製；オルガチックSTA-30）0.3質量%を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 250°C で解重合および脱水重縮合を行った。反応生成物の酸価が、表1に示す値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂A-1を得た。

【0071】

【表 1】

表1: ポリエステル樹脂(A)の製造例

| | 仕込み組成 | | | | | 樹脂(A)の性質 | | | |
|-----|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|-----------------|------------------|---------------------|------|
| | PET (mol%) | ネオヘンチル グリコール (mol%) | トリエチレング リコール (mol%) | トリメチロール プロパン (mol%) | テレフタル酸 (mol%) | 酸価 (mgKOH/g) | OH価 (mgKOH/g) | T _g (°C) | Mn |
| A-1 | 60 | 25 | 8 | 7 | 28 | 7 | 68 | 38 | 2700 |
| A-2 | 65 | 20 | 8 | 7 | 26 | 8 | 61 | 44 | 3400 |
| A-3 | 60 | 27 | 10 | 3 | 29 | 5 | 52 | 43 | 3300 |
| A-4 | 61 | 26 | 9 | 4 | 25 | 11 | 78 | 26 | 1500 |
| A-5 | 60 | 32 | 8 | — | 28 | 10 | 57 | 36 | 2300 |
| A-6 | 59 | 35 | — | 6 | 32 | 5 | 62 | 54 | 3200 |
| A-7 | 60 | 32 | 5 | 3 | 35 | 9 | 26 | 41 | 4700 |

【0072】

【表 2】

表2: ポリエステル樹脂(B)の製造例

| | 仕込み組成 | | | | | 樹脂(B)の性質 | | | |
|-----|---------------|---------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|---------------------|------|
| | PET (mol%) | ネオヘンチル グリコール (mol%) | イソフタル酸 (mol%) | テレフタル酸 (mol%) | 安息香酸 (mol%) | 酸価 (mgKOH/g) | OH価 (mgKOH/g) | T _g (°C) | Mn |
| B-1 | 70 | 30 | 32 | — | 6 | 25 | 3 | 56 | 2500 |
| B-2 | 70 | 30 | 23 | — | 10 | 4 | 7 | 50 | 3200 |
| B-3 | 70 | 30 | 32 | — | 12 | 34 | 4 | 44 | 1300 |
| B-4 | 70 | 30 | 38 | — | 10 | 38 | 5 | 61 | 3100 |
| B-5 | 70 | 30 | — | 32 | 8 | 23 | 4 | 55 | 2200 |
| B-6 | 70 | 30 | 30 | — | — | 15 | 6 | 68 | 4500 |
| B-7 | 70 | 30 | 37 | — | 8 | 25 | 12 | 63 | 3700 |

以下に実施態様について実施例 1 を代表例として具体的に記述する。樹脂 2 ～ 17 について、即ち実施例 2 ～ 9 及び比較例 1 ～ 8 についても実施例 1 と同様な操作を行って樹脂およびトナーを得て評価を行った。これらについて、樹脂 A と樹脂 B の配合比やトリレンジイソシアネート添加量、樹脂分析結果 (T_g および溶融温度)、樹脂中の金属定量分析結果、トナー性能評価結果を実施例 1 と併せて表 3 および表 4 に示す。

【0073】

(実施例 1)

樹脂A-1を30質量%、樹脂B-1を70質量%およびトリレンジイソシアネートを2.5質量%とを、樹脂の総流量として20Kg/hの速度で、二軸押出混練機（栗本鉄工所製、KEX-40）へフィードしてゆき、175℃の温度、スクリュウ回転数150rpmにて混練反応を行い、ウレタン変性ポリエステル樹脂1を得た。得られた樹脂のTgは57.9℃であり、熔融温度は138℃であった。

このウレタン変性ポリエステル樹脂1を100質量%に対してカーボンブラック（MA-100・三菱化学社製）6質量%、帯電調整剤（BONTRON E-84；オリエント化学工業社製）1.0質量%、ポリプロピレンワックス（ハイワックスNP105；三井化学製）2.0質量%をヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出混練機・PCM-30（池貝鉄工社製）にて120℃、150rpmで熔融混練し、塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉碎機（日本ニューマチック社製IDS2型）にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径8.5μmのトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー100質量%に対して、疎水性シリカ（R-972、アエロジル社製）を0.5質量%となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、定着性、耐オフセット性、現像耐久性を調べた。

【0074】

【表3】

表3: トナー用樹脂組成物物性値およびトナーの評価結果

| 実施例 / 比較例 No. | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 樹脂 | 樹脂1 | 樹脂2 | 樹脂3 | 樹脂4 | 樹脂5 | 樹脂6 | 樹脂7 | 樹脂8 | 樹脂9 |
| 樹脂 A | A-1 | A-1 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-1 | A-2 | A-3 |
| 種類 (重量%) | 30 | 15 | 50 | 40 | 30 | 25 | 30 | 60 | 35 |
| 樹脂 B | B-1 | B-1 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-2 | B-4 | B-2 |
| 種類 (重量%) | 70 | 85 | 50 | 60 | 70 | 75 | 70 | 40 | 65 |
| トリレンジイソシアネート (重量%) | 2.5 | 1.8 | 3.2 | 2.8 | 2.6 | 4.5 | 1.7 | 3.1 | 1.7 |
| Tg(℃) | 57.9 | 56.8 | 58.6 | 59.8 | 51.1 | 63.3 | 56.1 | 60.4 | 54.9 |
| 熔融温度(℃) | 138 | 131 | 151 | 139 | 128 | 152 | 125 | 127 | 119 |
| 金属含有量 (ppm) | Sn | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Ti | 241 | 252 | 239 | 254 | 251 | 248 | 257 | 249 |
| 定着性 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| オフセット性 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 現像耐久性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 粉碎性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐ブロッキング性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0075】

【表 4】

表4: トナー用樹脂組成物物性値およびトナーの評価結果

| 実施例 / 比較例 No. | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|---------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 樹脂 | 樹脂10 | 樹脂11 | 樹脂12 | 樹脂13 | 樹脂14 | 樹脂15 | 樹脂16 | 樹脂17 |
| 樹脂 A | 種類 | A-5 | A-6 | A-7 | A-1 | A-1 | A-1 | A-2 |
| | (重量%) | 40 | 35 | 30 | 35 | 35 | 35 | 80 |
| 樹脂 B | 種類 | B-1 | B-1 | B-1 | B-5 | B-6 | B-7 | B-1 |
| | (重量%) | 60 | 65 | 70 | 65 | 65 | 65 | 20 |
| トリレンジシアネート (重量%) | 2.7 | 2.5 | 2.4 | 2.4 | 2.3 | 2.5 | 5.1 | 1.8 |
| T _g (°C) | 59.4 | 66.4 | 59.1 | 58.7 | 63.1 | 61.2 | 58.7 | 53.4 |
| 溶融温度(°C) | 134 | 142 | 124 | 134 | 136 | 134 | 129 | 109 |
| 金属含有量 (ppm) | Sn | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Ti | 253 | 248 | 254 | 253 | 249 | 254 | 255 |
| 定着性 | ○ | × | △ | × | × | × | × | △ |
| オフセット性 | × | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 現像耐久性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × |
| 粉碎性 | △ | △ | ○ | × | × | × | × | × |
| 耐ブロッキング性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × |

表3、表4の結果から明らかなように、本発明により製造されたトナー用樹脂1～9を用いたトナーは、いずれも優れたトナー性能を示した。

【0076】

【発明の効果】

この発明のトナー用バインダー樹脂およびトナーは、上記のように構成されており、環境および生物への安全性に関しての近年高まりつつある問題に対して、安全と考えられるウレタン変性ポリエステル樹脂を用いており、且つ、優れた低温定着性、耐オフセット性、現像耐久性、粉碎性および耐ブロッキング性を示す。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 市場からの要望がある環境への負荷が少ないと考えられ、且つ、優れた低温定着性、耐オフセット性、現像耐久性、粉碎性および耐ブロッキング性を示すトナー用バインダー樹脂およびトナーを提供する。

【解決手段】 ビスフェノールA骨格を一切含有しない ウレタン変性ポリエステル樹脂、更には該ウレタン変性ポリエステル樹脂が、少なくともウレタン結合単位を有する高分子量部と、10モル%以上のイソフタル酸由来の構造を有する低分子量部とを有するとを有すると考えられるウレタン変性ポリエステル樹脂をバインダー樹脂とし、それを用いてトナーを得る。

【選択図】 なし

特願2003-025883

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.